

10/525249

PCT/JP03/10547
Rec'd PCT/PTO 22 FEB 2005
21.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 9 6 5 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 9 6 5 7]

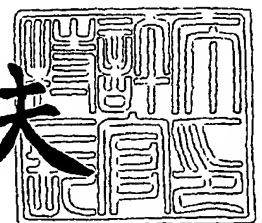
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 71402JP

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 板野 充司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 金村 崇

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 中村 新吾

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 上谷 文宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 毛塚 健彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-242392

【出願日】 平成14年 8月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 剥離液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、並びにフッ化水素 (HF) を含む low-k 膜用のレジスト剥離液。

【請求項 2】 さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 に記載のレジスト剥離液。

【請求項 3】 超音波洗浄用である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 4】 low-k 膜の比誘電率が、1 より大きく、3 以下である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 5】 SiN 膜を 1Å 以上エッチングすることができる請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 6】 有機酸または有機溶媒の SP 値が 7~17 である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 7】 HF の濃度が 0.01~10 mass% である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 8】 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が有機酸、又は有機酸及び有機溶媒であって、HF の濃度が 0.01~5 mass% である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 9】 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が有機溶媒であって、HF の濃度が 0.01~10 mass% である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 10】 さらに水を含み、HF：有機酸：水の重量比が 0.01~5 mass%：49~99.9 mass%：0~50 mass% であり、有機酸がモノカルボン酸、スルホン酸及びポリカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の剥離液。

【請求項 11】 モノカルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、

β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸及びアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

スルホン酸が、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリカルボン酸が、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸及びクエン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載の剥離液。

【請求項12】 さらに水を含み、HF：有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類、ポリオール類、ケトン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、エーテル類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の剥離液。

【請求項13】 HF：アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種：有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：0.01～30mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類、ポリオール類、ケトン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、エーテル類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の剥離液。

【請求項14】 1価アルコール類が、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール及びシクロヘキサノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリオール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール及びグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ケトン類が、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン及びジイソブチルケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アミド類が、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ニトリル類が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルキレングリコールモノアルキルエーテルが、エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エーテル類が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン及びジエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル

、カブロン酸エチル、カブロン酸プロピル、カブロン酸イソプロピル、カブロン酸ブチル、カブロン酸イソブチル、カブロン酸ペンチル、カブロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナン酸ペンチル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フ

タル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

炭化水素類が、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン及びトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ハロゲン化合物類が、クロロホルム、0-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン及びパーフロロメチルシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

フッ素アルコール類が、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール及び2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

リン酸エステル類が、リン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル及びリン酸トリフェニルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

含窒素化合物類が、テトラメチル尿素及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種である

請求項12又は13に記載の剥離液。

【請求項15】 半導体基板表面上にlow-k膜を有し、該low-k膜の表面上にレジストを有する被処理物を、レジストを剥離するがlow-k膜に実質的にダメージを与えないような温度及び時間で請求項1に記載の剥離液を用いて処理することを特徴とするレジスト剥離方法。

【請求項16】 剥離液で処理する前に、レジストを、low-k膜に実質的にダメージを与えない程度にアッシング処理することを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項 17】 low-k膜に実質的にダメージを与えないことが、実質的にlow-k膜をエッチングしないこと及び／又は処理前後のlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しないことである請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】 請求項 15 に記載の方法により得ることができるレジスト剥離処理物。

【請求項 20】 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、並びにフッ化水素 (HF) を含むピアホール又はキャパシタ洗浄液。

【請求項 21】 さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 20 に記載の洗浄液。

【請求項 22】 超音波洗浄用である請求項 20 に記載の洗浄液。

【請求項 23】 TiN膜を0.01Å以上エッチングすることができる請求項 20 に記載の洗浄液。

【請求項 24】 さらに水を含み、HF：有機酸：水の重量比が0.01～5mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機酸がモノカルボン酸、スルホン酸及びポリカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 20 に記載の洗浄液。

【請求項 25】 モノカルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸及びアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、

スルホン酸が、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、

ポリカルボン酸が、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸及びクエン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 24 に記載の洗浄液。

【請求項 26】 さらに水を含み、HF：有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アル

コール類；ポリオール類；ケトン類；アミド類；ニトリル類；アルデヒド類；アルキレングリコールモノアルキルエーテル；エーテル類；エステル類；炭化水素類；ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項20に記載の洗浄液。

【請求項27】 HF：アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種；有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：0.01～30mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類；ポリオール類；ケトン類；アミド類；ニトリル類；アルデヒド類；アルキレングリコールモノアルキルエーテル；エーテル類；エステル類；炭化水素類；ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項21に記載の洗浄液。

【請求項28】 1価アルコール類が、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール及びシクロヘキサノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリオール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール及びグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ケトン類が、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン及びジイソブチルケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アミド類が、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ニトリル類が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルキレングリコールモノアルキルエーテルが、エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり

エーテル類; テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン及びジエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸イソプロピル、カプロン酸ブチル、カプロン酸イソブチル、カプロン酸ペンチル、カプロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナ

ン酸ペンチル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

炭化水素類が、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼ

ン及びトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ハロゲン化合物類が、クロロホルム、0-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン及びパーフロロメチルシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

フッ素アルコールが、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール及び2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

リン酸エステル類が、リン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル及びリン酸トリフェニルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

含窒素化合物類が、テトラメチル尿素及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種である

請求項26又は27に記載の洗浄液。

【請求項29】 チタン化合物及びポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種が側壁及び底面からなる群より選ばれる少なくとも1種に付着したビアホールを有する被処理物を、請求項20に記載の洗浄液を用いて洗浄することを特徴とするビアホール洗浄方法。

【請求項30】 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 請求項29に記載の方法により得ることができる洗浄処理物。

【請求項32】 メタルキャパシタの上部又は下部電極を有する被処理物であって、該電極の側壁、底面及び表面からなる群より選ばれる少なくとも1種にレジスト残渣、ポリマー及びチタン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が付着した被処理物を、請求項20に記載の洗浄液を用いて洗浄することを特徴とするキャパシタ洗浄方法。

【請求項33】 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする請求項32に記載の方法。

【請求項34】 請求項32の方法により得ることができる洗浄処理物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、low-k膜用レジスト剥離液及びビアホール又はキャパシタ洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体のデバイスにおいて、近年SiO₂膜の代わりに比誘電率の低いlow-k膜（低誘電率膜）を用いる技術が開発されており、それに伴い半導体デバイスの製造工程においてlow-k膜をエッチングする必要があるが生じる。従来は、膜をドライエッチングした後は、O₂プラズマアッシングを行い、レジストを除去していたが、このような処理はlow-k膜にダメージを与えてしまう。従って、O₂プラズマアッシングを行わずに（或いはH₂プラズマアッシングもしくは軽いO₂プラズマアッシングをした後に）、レジストを薬液で剥離することが望ましい。しかしながら、現在提案されているレジスト剥離液では、low-k膜上に形成されたレジスト（例えば、KrF（クリプトンF）レジスト自体が剥離できなかったり、low-k膜がエッチングされてしまい、剥離液として使用できない。

【0003】

また、半導体デバイスの製造工程において、ビアホールを形成した後、ビアホールの側壁及び／又は底面にチタン化合物及び／又はポリマーが残存する場合がある。従って、当該チタン化合物及び／又はポリマーをビアホールから除去するための組成物の開発が求められている。

【0004】

さらに、半導体デバイスの製造工程において、メタルキャパシタを形成する際、メタルキャパシタの上部又は下部電極メタル膜（TiN、Tiなど）のドライエッチング後にポリマー、レジスト残渣及びチタン化合物が残存する場合がある。従って、当該ポリマー、レジスト残渣及びチタン化合物を除去するための組成物の開発が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、low-k膜用のレジスト剥離液及びビアホール用の洗浄液及びメタルキャパシタ用の洗浄液を提供することを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、以下の各項に示す剥離液及び洗浄液に関する。

- 項1 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種、並びにフッ化水素(HF)を含むlow-k膜用のレジスト剥離液。
- 項2 さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載のレジスト剥離液。
- 項3 超音波洗浄用である項1に記載の剥離液。
- 項4 low-k膜の比誘電率が、1より大きく、3以下である項1に記載の剥離液。
- 項5 SiN膜を1Å以上エッチングすることができる項1に記載の剥離液。
- 項6 有機酸または有機溶媒のSP値が7~17である項1に記載の剥離液。
- 項7 HFの濃度が0.01~10mass%である項1に記載の剥離液。
- 項8 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機酸、又は有機酸及び有機溶媒であって、HFの濃度が0.01~5mass%である項1に記載の剥離液。
- 項9 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機溶媒であって、HFの濃度が0.01~10mass%である項1に記載の剥離液。
- 項10 さらに水を含み、HF:有機酸:水の重量比が0.01~5mass%:49~99.9mass%:0~50mass%であり、有機酸がモノカルボン酸、スルホン酸及びポリカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である項1に記載の剥離液。
- 項11 モノカルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸及

びアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

スルホン酸が、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリカルボン酸が、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸及びクエン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である項10に記載の剥離液。

項12 さらに水を含み、HF：有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類、ポリオール類、ケトン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、エーテル類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である項1に記載の剥離液。

項13 HF：アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種：有機溶媒：水の重量比が0.01～10mass%：0.01～30mass%：49～99.9mass%：0～50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類、ポリオール類、ケトン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、エーテル類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より選ばれる少なくとも1種である項2に記載の剥離液。

項14 1価アルコール類が、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール及びシクロヘキサノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリオール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール及びグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ケトン類が、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン及びジイソブチルケトンから

なる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アミド類が、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ニトリル類が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル及びベンゾニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルキレングリコールモノアルキルエーテルが、エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エーテル類が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン及びジエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸イソプロピル、カプロン

酸ブチル、カブロン酸イソブチル、カブロン酸ペンチル、カブロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナン酸ペンチル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオク

チル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

炭化水素類が、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン及びトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ハロゲン化合物類が、クロロホルム、0-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン及びパーフロロメチルシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

フッ素アルコール類が、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール及び2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

リン酸エステル類が、リン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル及びリン酸トリフェニルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

含窒素化合物類が、テトラメチル尿素及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種である

項12又は13に記載の剥離液。

項15 半導体基板表面上にlow-k膜を有し、該low-k膜の表面上にレジストを有する被処理物を、レジストを剥離するがlow-k膜に実質的にダメージを与えないような温度及び時間で項1に記載の剥離液を用いて処理することを特徴とするレジスト剥離方法。

項16 剥離液で処理する前に、レジストを、low-k膜に実質的にダメージを与えない程度にアッシング処理することを特徴とする項15に記載の方法。

項17 low-k膜に実質的にダメージを与えないことが、実質的にlow-k膜をエッチングしないこと及び／又は処理前後のlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しな

いことである項15に記載の方法。

項18 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする項15に記載の方法。

項19 項15に記載の方法により得ることができるレジスト剥離処理物。

項20 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種、並びにフッ化水素(HF)を含むピアホール又はキャパシタ洗浄液。

項21 さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む項20に記載の洗浄液。

項22 超音波洗浄用である項20に記載の洗浄液。

項23 TiN膜を0.01Å以上エッチングすることができる項20に記載の洗浄液。

項24 さらに水を含み、HF:有機酸:水の重量比が0.01~5mass%:49~99.9mass%:0~50mass%であり、有機酸がモノカルボン酸、スルホン酸及びポリカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である項20に記載の洗浄液。

項25 モノカルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサール酸及びアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

スルホン酸が、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリカルボン酸が、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸及びクエン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である項24に記載の洗浄液。

項26 さらに水を含み、HF:有機溶媒:水の重量比が0.01~10mass%:49~99.9mass%:0~50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類;ポリオール類;ケトン類;アミド類;ニトリル類;アルデヒド類;アルキレングリコールモノアルキルエーテル;エーテル類;エステル類;炭化水素類;ハロゲン化合物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からな

る群より選ばれる少なくとも1種である項20に記載の洗浄液。

項27 HF:アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種:
有機溶媒:水の重量比が0.01~10mass%:0.01~30mass%:49~
99.9mass%:0~50mass%であり、有機溶媒が1価アルコール類;ポリオ
ール類;ケトン類;アミド類;ニトリル類;アルデヒド類;アルキレングリコー
ルモノアルキルエーテル;エーテル類;エステル類;炭化水素類;ハロゲン化合
物類、フッ素アルコール、リン酸エステル類及び含窒素化合物類からなる群より
選ばれる少なくとも1種である項21に記載の洗浄液。

項28 1価アルコール類が、メタノール、エタノール、イソプロパノール (I
PA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール
、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-
ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、
1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール及びシクロヘキサノ
ールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ポリオール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロ
パンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール及びグリセリン
からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ケトン類が、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ
ブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン及びジイソブチルケトンから
なる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アミド類が、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルア
セトアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1
種であり、

ニトリル類が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブ
チロニトリル及びベンゾニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデ
ヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

アルキレングリコールモノアルキルエーテルが、エチレングリコールモノメチ

ルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり

エーテル類; テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン及びジエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸イソプロピル、カプロン酸ブチル、カプロン酸イソブチル、カプロン酸ペンチル、カプロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナン酸ペンチル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデ

カン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

炭化水素類が、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン及びトルエンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

ハロゲン化合物類が、クロロホルム、0-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン及びパーフロロメチルシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種

であり、

フッ素アルコールが、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール及び2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

リン酸エステル類が、リン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル及びリン酸トリフェニルからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

含窒素化合物類が、テトラメチル尿素及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種である

項26又は27に記載の洗浄液。

項29 チタン化合物及びポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種が側壁及び底面からなる群より選ばれる少なくとも1種に付着したビアホールを有する被処理物を、項20に記載の洗浄液を用いて洗浄することを特徴とするビアホール洗浄方法。

項30 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする項29に記載の方法。

項31 項29に記載の方法により得ることができる洗浄処理物。

項32 メタルキャパシタの上部又は下部電極を有する被処理物であって、該電極の側壁、底面及び表面からなる群より選ばれる少なくとも1種にレジスト残渣、ポリマー及びチタン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が付着した被処理物を、項20に記載の洗浄液を用いて洗浄することを特徴とするキャパシタ洗浄方法。

項33 被処理物の処理が、超音波洗浄であることを特徴とする項32に記載の方法。

項34 項32の方法により得ることができる洗浄処理物。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、low-k膜用のレジスト剥離液、ビアホール洗浄液及びキャパシタ洗

浄液に関する。

【0008】

本発明の剥離液及び洗浄液は、有機酸及び有機溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種、並びにフッ化水素(HF)を必須成分として含有する組成物である。

【0009】

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサール酸、アクリル酸等のモノカルボン酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸；シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸等のポリカルボン酸が挙げられる。これら有機酸の中でも、酢酸が特に好ましい。

【0010】

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール(IPA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*t*-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノールなどの一価アルコール類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類；

アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；

テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸イソプロピル、カプロン酸ブチル、カプロン酸イソブチル、カプロン酸ペンチル、カプロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナン酸ペンチル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、

デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；

ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類；

クロロホルム、0-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン、パーフロロメチルシクロヘキサンなどのハロゲン化合物類；

トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール；

無水酢酸、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ニトロメタン；
テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素有機溶媒；
リン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニルなどのリン酸エステル系溶媒等が挙げられる。

【0011】

これら有機溶媒の中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、シクロヘキサノール、プロピレングリコール、グリセリン、ジブチルエーテル、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンが好ましく、IPA、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ラウリルアルコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ジブチルエーテル、酢酸ブチル、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンがより好ましい。

【0012】

本発明の剥離液を超音波洗浄用として用いる場合には、有機溶媒としては、エステル類、ケトン類、1価アルコール類、多価アルコール類、アミド類、エーテル類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、リン酸エステル、含窒素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0013】

有機酸又は有機溶媒は、レジストの剥離性、ビアホール及びコンタクトホールの洗浄性の点から、SP値が7～17程度のものが好ましく、8～17程度のも

のがより好ましく、9～17程度のものがさらに好ましい。

【0014】

本発明の剥離液及び洗浄液において、HFの含有量は、他の成分の種類に応じて適宜設定することができ特に限定されるものではないが、通常、剥離液及び洗浄液全量に基づいて（以下、各成分の含有量については同様とする）、有機酸を含む場合（有機酸を含み有機溶媒を含まない場合、並びに、有機酸及び有機溶媒を含む場合）には0.01～5mass%程度、好ましくは0.05～3mass%程度、さらに好ましくは0.1～1mass%程度であり、有機酸を含まない場合（有機溶媒を含み、有機酸を含まない場合）には0.01～10mass%程度、好ましくは0.05～5mass%程度、さらに好ましくは0.1～3mass%程度である。

【0015】

剥離液及び洗浄液が水を含有する場合の水の含有量は、70mass%以下程度、好ましくは50mass%以下程度、より好ましくは5mass%以下程度である。

【0016】

有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の含有量は、30～99.99mass%程度、好ましくは50～99.9mass%程度、より好ましくは90～99.9mass%程度、さらに好ましくは95～99.9mass%程度である。

【0017】

HFとしては、希フッ酸（50mass%水溶液）を通常用いるが、水を含まない場合には、100%HFを用いることもできる。

【0018】

本発明の好ましい剥離液及び洗浄液並びにその配合比の一例を以下に示す。

・HF:有機酸:水=0.01～5mass%:49～99.9mass%:0～50mass%

・HF:有機溶媒:水=0.01～10mass%:49～99.9mass%:0～50mass%

本発明のより好ましい剥離液及び洗浄液並びにその配合比を以下に示す。

・HF:酢酸:水=0.05～5mass%:90～99.95mass%:0～5mass%

・HF:IPA:水=0.1～10mass%:80～99.9mass%:0～10mass%

・HF:ヘキサノール:水=0.1～10mass%:80～99.9mass%:0～10mass%

- ・HF:ラウリルアルコール:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:プロピレングリコール:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:ジエチレングリコール:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:エチレングリコール:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:グリセリン:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:シクロヘキサノール:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:ジブチルエーテル:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:酢酸ブチル:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:オクタン:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:シクロヘキサン:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:ベンゼン:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%
- ・HF:トルエン:水=0.1~10mass%:80~99.9mass%:0~10mass%。

【0019】

本発明のさらに好ましい剥離液及び洗浄液並びにその配合比を以下に示す。

- ・HF:酢酸:水=0.1~3mass%:94~99.99mass%:0~3mass%
- ・HF:IPA:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:ヘキサノール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:ラウリルアルコール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:プロピレングリコール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:ジエチレングリコール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:エチレングリコール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:グリセリン:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:シクロヘキサノール:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:ジブチルエーテル:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:酢酸ブチル:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:オクタン:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:シクロヘキサン:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:ベンゼン:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%
- ・HF:トルエン:水=0.1~5mass%:90~99.9mass%:0~5mass%。

【0020】

本発明の剥離液又は洗浄液は、超音波洗浄に用いることができるが、その場合には、さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む組成物であることが好ましい。

【0021】

アミンとしては、ヒドロキシルアミン類、アルカノールアミン、NR₃で表される第一級、第二級、第三級アミン、脂環式アミン、複素環式アミンなどが挙げられる。

【0022】

具体的には、ヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、などのヒドロキシルアミン類が挙げられる。

【0023】

アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【0024】

NR₃において、3つのRは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基、又は水素原子である。ただし、3つのRがいずれも水素原子である場合は除く。

【0025】

フッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基としては、直鎖若しくは分岐を有する炭素数1~18、好ましくは1~12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいフェニル基などが挙げられる。これらの中でも、置換されていない炭素数1~18のアルキル基が好ましい。

【0026】

NR₃で表される化合物としては、具体的には、脂肪族アミン、例えばメチルアミン、エチルアミンなどの第1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、などの第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミン、が挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、メチルアニリンなどが挙げられる。

【0027】

また、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾールなどの複素環式アミンが挙げられる。

【0028】

アンモニア及び／又はアミンを含む場合、液を混合することによりフッ化水素酸とアンモニア及び／又はアミンの1対1、又は1対2の塩を形成する。本発明の剥離液又は洗浄液では、フッ化水素酸とアンモニア及び／又はアミンが塩として存在していてもよい。

【0029】

アンモニア及び／又はアミンを含む場合、その配合量は、モル比でフッ化水素酸より少ない方が好ましく、例えば、上記の2成分を含有する剥離液又は洗浄液において、フッ化水素酸とアンモニア及び／又はアミンのモル比が、フッ化水素酸：アンモニア及び／又はアミン＝1：0.01～1：1モル程度である。

【0030】

さらにアミンを含む組成物の場合の好ましい剥離液及び洗浄液並びにその配合比の一例を以下に示す。

・HF：アンモニア及び／又はアミン：有機溶媒：水＝0.01～10mass%：0.01～30mass%：49～99.9mass%：0～50mass% 本発明の剥離液及び洗浄液は、アニオン系、カチオン系及び非イオン系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の含有量は、本発明所期の効果が発揮される限り特に限定されるものではないが、通常、0.0001～10mass%程度であり、0.001～5mass%程度が好ましく、特に0.01～1mass%程度が好ましい。

【0031】

また、レジスト剥離液として用いる場合には、SiN膜を1Å以上エッチングすることができるような組成物であることが好ましく、洗浄液の場合はTiN膜を0.01Å以上エッチングすることができるような組成物であることが好ましい。

【0032】

本発明の剥離液は、low-k膜のエッチングに用いるレジスト（ネガ型及びポジ型レジストを含む）レジスト変質物に有利に使用できる。

【0033】

本発明の方法で剥離の対象とするレジストは、KrF（クリプトンエフ）、ArF、F₂レジストなどの公知のレジストを、C₄F₈などエッチングガスでエッチング処理した後のレジストである。

【0034】

本明細書において、「レジスト」には、エッチング工程によりレジストの表面が一部又は全て変質したものも含まれ、本発明のレジスト剥離液は、このようなレジストの変質物を剥離することもできる。

【0035】

エッチング工程によりエッチングガスが重合して生じたポリマーが、エッチングにより形成された溝乃至穴の中に存在する場合には、レジストを剥離する際に同時にこのポリマーを剥離していてもよい。

【0036】

本明細書において、low-k膜とは、O₂プラズマアッシングによりダメージを受けるようなものを示し、具体的には、比誘電率が、1より大きく、4以下程度、好ましくは3以下程度、より好ましくは2.8以下程度、さらに好ましくは2.6以下程度の絶縁膜を意味する。low-k膜としては、例えば、Black Diamond（商品名、アプライドマテリアルズ社製）、コーラル（商品名、Novellus社製）、LKDシリーズ（商品名、JSR社製）、オーロラ（商品名、ASM社製）、HSGシリーズ（商品名、日立化成社製）、Nanoglass（商品名、Honeywell社製）、IPS（商品名、触媒化成社製）、Z₃M（商品名、Dow Corning社製）、XLK（商品名、Dow Corning社製）、FOx（商品名、Dow Corning社製）などが挙げられる。

【0037】

前記レジストとしては、KrF（クリプトンエフ）、ArF、F₂レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0038】

本発明の方法では、例えば、半導体基板（例えば、SiN、銅、TaN、SiCなど）上

にlow-k膜を形成、次いでレジストを形成、その後フォトリソグラフィによりパターンを形成、当該パターンに従ってlow-k膜をエッチングした後、本発明の剥離液に接触させることによりレジスト（レジストの変質物を含む）を剥離（除去）することができる。従って、本発明の剥離液は、low-k膜及びレジストに穴もしくは溝が開き、レジスト（レジストの変質物を含む）が付着した状態のものを被処理物として、当該レジスト（及びレジストの変質物）を剥離する液である。なお、エッチングにより得られたlow-k膜の穴の壁面及び／又は底面にポリマー（エッチングガスの重合物）が付着したものであってもよい。

【0039】

基板上にlow-k膜を形成した後には、必要に応じてlow-k膜上にSiN、SiC、TaN膜などを形成し、該SiN、SiC、TaN膜などをlow-k膜と共にエッチングすることもできる。

【0040】

また、レジストの表面上には、反射防止膜を形成することができ、これら反射防止膜は、レジストと共に剥離することができる。

【0041】

low-k膜及びレジストは、通常、それぞれ0.01～2 μ m程度、0.001～0.2 μ m程度、0.01～10 μ m程度の厚みを有している。また、必要に応じて形成されるSiN膜、SiC膜、TaN膜、反射防止膜なども、通常、それぞれ0.01～2 μ m程度、0.001～0.2 μ m程度、0.01～10 μ m、0.01～0.1 μ m程度の厚みを有している。

【0042】

本発明の方法では、エッチング後、本発明の剥離液に接触させる前に、必要に応じて、実質的にlow-k膜にダメージを与えない程度に、軽いO₂プラズマアッシング（例えば、軽いO₂プラズマアッシング前後の比誘電率の変化が、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度、さらに好ましくは5%以下程度にアッシング）もしくは軽いH₂プラズマアッシングをしてもよい。前処理として軽いO₂プラズマアッシングや軽いH₂プラズマアッシングを行う場合には、同じ剥離液を用いた場合であっても、エッチング後直接レジストを剥離する場合とは

温度、時間などの最適条件が異なる場合がある。

【0043】

本発明の剥離液を用いたレジストの剥離方法は、レジスト（レジスト変質物を含む）を除去でき、且つ、low-k膜に実質的にダメージを与えない程度のような温度及び時間で行うものである。low-k膜に実質的にダメージを与えないとは、剥離液を用いた処理前後のlow-k膜の物性が、例えば半導体基板に用いられたときにその性能に影響を与えない程度しか変化していないこと、例えば、レジストとlow-k膜の界面において実質的にlow-k膜を侵す（エッチングする）ことなく、被処理物の膜の積層方向の断面形状を実質的に変化させないようなもの、或いは、剥離液を用いた処理前後にlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しないことをいう。実質的にlow-k膜をエッチングしないとは、low-k膜のエッチング量が、好ましくは200nm以下程度、より好ましくは100nm以下程度、さらに好ましくは50nm以下程度であることをいう。剥離液を用いた処理前後のlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しないとは、比誘電率の変化が、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度、さらに好ましくは5%以下程度であることをいう。

【0044】

剥離液での処理は、例えば、エッチング後の基板を被処理物として本発明の剥離液に浸漬することにより行うことができる。剥離液への浸漬条件は、レジストが剥離でき、low-k膜に実質的にダメージを与えなければ特に限定されることはなく、剥離液の種類や温度に応じて適宜設定することができる。例えば、剥離液の液温が15～60℃程度であれば、0.1～30分間程度、好ましくは0.5～20分間程度浸漬すればよい。より具体的には、HF:酢酸:水=0.05～1mass%:98～99.5mass%:0～1mass%である剥離液の場合には、液温が23℃程度であれば、0.1～20分間程度浸漬させればよい。HF:エチルアミン:エチレングリコール:水=0.05～2mass%:0.01～2mass%:94～99.5mass%:0～2mass%である剥離液の場合には、0.1～20分間程度浸漬させればよい。

【0045】

また、剥離液を被処理物に接触させればレジストの剥離を行うことができるの

で、例えば、被処理物を回転させながらその上から液を供給して洗浄してもよいし、被処理物に組成物をスプレーで吹付け続けて洗浄してもよい。

【0046】

本発明の剥離液での処理は、レジストの種類やエッチングなどの条件によりレジストが剥離しにくい場合、例えば被処理物を剥離液に浸漬して超音波洗浄を行ってもよい。

【0047】

超音波洗浄を行う際の条件は、レジストが剥離すればよく、特に限定されるものではないが、通常23℃程度であれば、20～1200kHz, 50～3000Wにて、0.1～20分間程度である。

【0048】

より具体的には、HF:酢酸:水=0.05～1mass%:98～99.5mass%:0～1mass%である剥離液の場合には、液温が23℃程度であれば、20～1200kHz, 50～3000にて、0.1～20分間程度、HF:エチルアミン:エチレングリコール:水=0.05～2mass%:0.05～2mass%:94～99.5mass%:0～2mass%である剥離液の場合には、液温が23℃程度であれば、20～1200kHz, 50～3000Wにて、0.1～20分間程度である。

【0049】

本発剥離液を用いてレジストの剥離を行った半導体基板は、例えば、銅やアルミ配線をするなど、慣用されている方法（例えば、詳説半導体CMP技術、土肥俊郎 編著 2001年 に記載された方法）に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

【0050】

本発明の洗浄液は、ドライエッチングに由来するチタン化合物（例えば、フッ化チタン、酸化チタンなど）及び／又はポリマーの洗浄性を有している。従って、本発明洗浄液は、例えば、半導体製造プロセスにおいて、ドライエッチング処理後に、ビアホールなどの側壁及び／又は底面に残存するフッ化チタン、ポリマーなどを剥離してビアホールを洗浄することを目的として、即ち、ビアホール洗浄液として用いることができる。例えば、本発明の洗浄液は、ビアホールなどを

形成工程で発生したチタン化合物及び／又はポリマーの剥離してビアホールなどを洗浄するのに用いることができる。本発明の洗浄液によれば、ビアホールを低温且つ短時間で洗浄することが可能である。

【0051】

さらに、本発明剥離液は、ドライエッチングに由来するレジスト残渣、チタン化合物、ポリマーなどを洗浄することができる。従って、本発明剥離液は、例えば、半導体製造プロセスにおいて、メタルキャパシタ上部又は下部電極メタル膜 (TiN、Tiなど) のドライエッチング処理 (及びアッシング処理) 後の、レジスト残渣、ポリマー、チタン化合物を剥離してキャパシタを洗浄することを目的として、即ち、キャパシタ洗浄液として用いることができる。例えば、本発明の洗浄液は、メタルキャパシタなど形成工程で発生し、上部又は下部電極の側壁、底面及び表面からなる群より選ばれる少なくとも1種に付着したレジスト残渣、チタン化合物及びポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を剥離してキャパシタを洗浄することに用いることができる。

【0052】

なお、チタン化合物は、半導体の製造のエッチング工程において、ドライエッチングガスとしてフッ素を含むガス (例えば、 C_4F_8 など) を用い、基板などにチタンを含むもの (例えば、TiNなど) が用いられている場合に発生する。また、本発明において、「ポリマー」は、エッチングの際にエッチングガスが重合したものをいう。さらに、本発明において、「レジスト残渣」はエッチング工程後のアッシングにより発生するレジストのカスをいう。

【0053】

本発明の洗浄液を用いた処理は、被処理物 (例えばビアホール、メタルキャパシタ下部又は上部電極からなる群より選ばれる少なくとも1種を形成した半導体基板であって、ビアホールの側壁及び／又は底面状にポリマー及び／又はチタン化合物が付着している基板やメタルキャパシタ上部又は下部電極メタル膜 (TiN、Tiなど) にレジスト残渣及び／又はポリマー及び／又はチタン化合物が付着している基板を洗浄液に浸漬することにより行うことができる。浸漬の条件は、洗浄液の種類に応じて適宜設定することができるが、例えば15～60℃程度、好

ましくは室温程度で0.1～20分間程度処理することにより行うことができる。この場合、洗浄液を被処理物に接触させればよく、例えば、被処理物を回転させながらその上から洗浄液を供給して洗浄してもよいし、被処理物に洗浄液をスプレーで吹付け続けて処理してもよい。

【0054】

本発明の洗浄液での処理は、エッチングなどの条件により洗浄しにくいポリマーが生じた場合など、例えば被処理物を洗浄液に浸漬して超音波洗浄を行ってもよい。その際の条件は、特に限定されるものではないが、剥離液の液温が15～60℃程度であれば、20～1200kHz、50～3000Wにて、0.1～30分間程度である。

【0055】

より具体的には、HF:酢酸:水=0.05～1mass%:98～99.5mass%:0～1mass%である剥離液の場合には、液温が23℃程度であれば、20～1200kHz、50～3000Wにて、0.5～20分間程度HF:アミン又はアンモニア:エチレングリコール:水=0.05～2mass%:0.05～2mass%:94～99.5mass%:0～2mass%である剥離液の場合には、液温が23℃程度であれば、20～1200kHz、50～3000Wにて、0.5～20分間程度である。

【0056】

本発明組成物を用いてビアホール、キャパシタなどの洗浄を行った半導体基板は、慣用されている方法（例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載された方法）に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、low-k膜を実質的に損なうことなく、レジストを剥離し、除去できるレジスト剥離液を提供できる。また、ビアホール、キャパシタなどに残存するチタン化合物を洗浄する洗浄液、チタン化合物などを除去できるビアホール、キャパシタなどの洗浄液を提供することができる。

【0058】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0059】

下記組成物のエッチング量は、各組成物を用いて23℃で各膜をエッチングし、エッチング処理前の膜厚とエッチング処理後の膜厚の差を算出したものである。なお、以下において、SiN膜のエッチングレートはナノメトリクスジャパン株式会社製ナノスペック3000AF-Tを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。また、金属[TiN膜]のエッチングレートは共和理研社 抵抗率測定器 K-705RSを用いてエッチング前後の抵抗率を測定し、抵抗率から膜厚を求めた。

【0060】

また、レジストの剥離性、断面形状は、日立製作所社、走査型電子顕微鏡(S-5000)の写真撮影により観察した。

【0061】

試験例1：レジスト剥離性

low-k膜（ポーラスMSQ）、SiN膜、反射防止膜（BARC）、レジスト（KrF）膜が形成されたSi基板について、エッチング処理を行い、SiN膜の表面上にレジスト（表面のレジストがエッチング処理により変質したものを含む）を有する被処理物を得た。

【0062】

下記表1～4に示す剥離液に、23℃にて、所定時間攪拌しながら浸漬した。用いた有機酸及び有機溶媒のSP値は以下に示すとおりである。

酢酸：10.1

ヘキサノール：10.7

ラウリルアルコール：9.8

プロピレングリコール：12.6

ジエチレングリコール：12.1

グリセリン:16.5

IPA:11.5

軽い O_2 プラズマアッシングは通常よりも短い時間で O_2 プラズマアッシングを行い、low-k膜に実質的にダメージを与えないようにして行った。

【0063】

【表1】

表 1

	組成(mass%)			浸漬時間(分)	軽い O_2 プラズマアッシングの有無	レジスト剥離性	SiN 膜のイッティング量(Å)
	HF	水	酢酸				
実施例 1	0.05	0.05	99.9	30	無	○	39
実施例 2	0.05	0.05	99.9	40	無	○	52
実施例 3	0.1	0.1	99.8	20	無	○	56
実施例 4	0.15	0.15	99.7	15	無	○	51
実施例 5	0.2	0.2	99.6	3	無	○	15
実施例 6	0.2	0.2	99.6	6	無	○	30
実施例 7	0.25	0.25	99.5	5	無	○	35
実施例 8	0.25	0.25	99.5	10	無	○	62
実施例 9	0.4	0.4	99.2	10	無	○	60
実施例 10	0.5	0.5	99.0	10	無	○	75
実施例 11	0.75	0.75	98.5	0.5	無	○	10
実施例 12	0.75	0.75	98.5	1	無	○	20
実施例 13	0.75	0.75	98.5	3	無	○	60
実施例 14	0.05	0.05	99.9	15	有	○	20
実施例 15	0.05	0.05	99.9	25	有	○	53
実施例 16	0.1	0.1	99.8	20	有	○	56
実施例 17	0.15	0.15	99.7	15	有	○	51
実施例 18	0.2	0.2	99.6	10	有	○	47
実施例 19	0.25	0.25	99.5	3	有	○	21
実施例 20	0.25	0.25	99.5	5	有	○	35
実施例 21	0.25	0.25	99.5	10	有	○	62
実施例 22	0.4	0.4	99.2	10	有	○	60
実施例 23	0.5	0.5	99.0	10	有	○	75
実施例 24	0.75	0.75	98.5	0.5	有	○	10
実施例 25	0.75	0.75	98.5	1	有	○	20
実施例 26	0.75	0.75	98.5	3	有	○	60

【0064】

【表 2】

表 2

	組成	浸漬 時間 (分)	軽い O ₂ プラスマッ シングの 有無	レジスト; 剥離性	SiN 膜 のエッチ ング量 (Å)
実施例 27	1mass%HF+1mass%H ₂ O+ヘキサノール	10	無	○	251
実施例 28	0.4mass%HF+0.4mass%H ₂ O +ラウリルアルコール	10	無	○	283
実施例 29	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O +7°ロビレングリコール	5	無	○	22
実施例 29	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O +7°ロビレングリコール	10	無	○	48
実施例 30	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O +7°ロビレングリコール	15	無	○	72
実施例 31	2.5mass%HF+2.5mass%H ₂ O +7°ロビレングリコール	10	無	○	203
実施例 32	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O +エチレングリコール	10	無	○	180
実施例 33	2mass%HF+2mass%H ₂ O +ジエチレングリコール	7.5	無	○	40
実施例 34	2mass%HF+2mass%H ₂ O +ジエチレングリコール	10	無	○	87
実施例 35	3mass%HF+3mass%H ₂ O+グリセリン	10	無	○	480
実施例 36	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O+IPA	10	無	○	41
実施例 37	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O+IPA	15	無	○	62
実施例 38	1mass%HF+1mass%H ₂ O+ヘキサノール	10	有	○	251
実施例 39	0.4mass%HF+0.4mass%H ₂ O +ラウリルアルコール	10	有	○	283
実施例 40	2.5mass%HF+2.5mass%H ₂ O +7°ロビレングリコール	10	有	○	203
実施例 41	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O +エチレングリコール	10	有	○	180
実施例 42	2mass%HF+2mass%H ₂ O +ジエチレングリコール	10	有	○	40
実施例 43	3mass%HF+3mass%H ₂ O+グリセリン	10	有	○	480

*表 2 中、HF 及び H₂O 以外の成分の配合量は、HF 及び H₂O の残量である。

【0065】

【表 3】

表 3

	組成(mass%)			浸漬時間 (分)	軽い O ₂ プラズマ アッシングの有無	レジスト 剥離性
	NH ₄ F	水	酢酸			
比較例 1	0	0	100	10	無	×
比較例 2	0	0	100	10	有	×

【0066】

【表 4】

表 4

	組成	浸漬時間(分)	軽い O ₂ プラズマアッシングの有無	レジスト 剥離性
比較例 3	IPA	10	無	×
比較例 4	IPA	10	有	×

**表 4 中、濃度は、組成物全重量(kg)に対するモル数を示す。

【0067】

実施例 1～46 の剥離液で処理した基板からは、レジストが完全に剥離されていた。また、反射防止膜も剥離されていた。さらに、反射防止膜の付着している SiN 膜のエッチング量はいずれも 1 Å 以上であった。一方、比較例 1～4 の液で処理した基板は、レジストを除去できなかった。

【0068】

試験例 2：断面形状

実施例 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 及び 42 について、基板を垂直方向に切断した断面図を SEM で観察し、剥離液での処理前の断面図と比べ、low-k 膜への剥離液の影響を確認した。実施例 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 及び 42 では断面形状は剥離液での処理の前後で実質的に変わっておらず、low-k 膜がダメージを受けていないことが確認できた。

【0069】

本発明の剥離液によれば、low-k 膜にダメージを与えることなく、レジストを除去することが可能であることがわかった。

【0070】

比較例 5

$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}=15 \text{ mass\%/}85 \text{ mass\%}$ (23℃、10分間、軽い O_2 プラズマアッシング有り、又は無し)

比較例 5 ではレジストは剥離できるがLow-k膜にダメージを与えてしまいLow-k膜ごと剥離した。

【0071】

試験例 3: ポリマー及びチタン化合物洗浄性

底部にTiN膜を有する酸化膜付きのSiウエハにレジストを形成してドライエッチングを行い、 O_2 プラズマアッシングをしてビアホールを有する被処理物を得た。ビアホールの側面及び底面には、ポリマー及びチタン化合物が残存していた。

【0072】

該被処理物を、下記の洗浄液 (実施例44) に23℃にて、所定時間攪拌しながら浸漬した。

実施例44: $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}/\text{酢酸}=0.75 \text{ mass\%/}0.75 \text{ mass\%/}98.5 \text{ mass\%}$ (10分間)

実施例44の洗浄液で処理すると、ビアホールに残存していたポリマー及びチタン化合物が除去され、ビアホールを洗浄することができた。また、TiN膜のエッチング量は2.4 Åであった。

【0073】

試験例 4: レジスト残渣洗浄性試験

底部に酸化膜を有するTiN (上層) / Ta_2O_5 (下層) 付のSiウエハにレジストを形成してTiN (上層) / Ta_2O_5 (下層) のドライエッチングを行い、 O_2 プラズマアッシングをしてメタルキャパシタ電極を有する被処理物を得た。電極の表面には、レジスト残渣が残存していた。

【0074】

該被処理物を、下記の洗浄液 (実施例45及び46) に23℃にて、所定時間攪拌しながら浸漬した。

実施例45: $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}/\text{酢酸}=1.5 \text{ mass\%/}1.5 \text{ mass\%/}97 \text{ mass\%}$ (10分間)

実施例46: HF/H₂O/酢酸=3 mass%/3 mass%/96 mass% (10分間)

実施例45及び46の洗浄液で処理すると、メタルキャパシタ電極表面に残存していたレジスト残渣が除去され、キャパシタを洗浄することができた。またTiN膜のエッチング量は実施例45では6.2 Å、実施例46では12 Åであった。

【0075】

キャパシタの電極表面のレジスト残渣が剥離でき、及びビアホールに残存するポリマー及びチタン化合物を除去できれば、キャパシタの電極表面のポリマーやチタン化合物も洗浄できることが予測される。

【0076】

実施例47～50

low-k膜 [CVD系] 及びレジスト膜 [KrF] が形成されたSi基板について、エッチング処理を行ない、low-k膜の表面上にレジスト (レジストがエッチング処理により変質したものを含む) 及び形成されたホールにポリマーを有する被処理物を得た。なお、レジストのアッシングは行っていない。

【0077】

実施例47～50の組成の剥離液を調製し、被処理物を浸漬し、超音波 [950 kHz、600 W] を照射しながら表5に示す時間洗浄を行った。超音波洗浄機は、株式会社カイジョー社製高周波超音波洗浄機ハイ・メガソニック (発振器: 型名6848、振動子: 7857S型) を使用した。

【0078】

実施例47～50の剥離液で処理した基板からは、レジストが完全に剥離されていた。また、ポリマーも除去されていた。

【0079】

下記表6に示す有機溶剤を溶媒として用い、フッ酸及びアミンを含む剥離液を調製し、超音波洗浄を行ったところ、レジスト及びポリマーを剥離することが可能であった。

【0080】

表5及び表6に記載された組成物がビアホール内のポリマーを剥離することが上記試験例より確認できたので、これら組成物がビアホールに残存するチタン化

合物を洗浄できることが予測できる。また、これら組成物がキャパシタの電極表面のレジスト残渣、ポリマー及びチタン化合物を洗浄できることが予測される。

【0081】

【表5】

多価アルコール アミド	溶媒	HF	アミン	超音波照射時間	レジスト剥離性
実施例47	エチレングリコール	1mol/kg	モ/エタノールアミン:0.5mol/kg	10min	○
実施例48	NN-ジメチルホルムアミド	0.02mol/kg	モ/エタノールアミン:0.01mol/kg	20min	○
実施例49	NN-ジメチルホルムアミド	0.02mol/kg	エチルアミン:0.01mol/kg	20min	○
実施例50	N-メチルホルムアミド	0.5mol/kg	モ/エタノールアミン:0.25mol/kg	10min	○

【0082】

【表6】

		溶媒
エステル	実施例51	酢酸ブチル
	実施例52	フタル酸ジメチル
	実施例53	炭酸プロピレン
ケトン	実施例54	メチルイソブチルケトン
	実施例55	シクロヘキサノン
アルコール	実施例56	1-ドデカノール
	実施例57	1-ヘキサノール
	実施例58	1-ブタノール
	実施例59	イソプロピルアルコール
	実施例60	1-プロパノール
	実施例61	プロピレングリコール
	実施例62	N-メチル-2-ピロリドン
多価アルコール 窒素含有化合物	実施例63	テトラメチル尿素
	実施例64	リン酸トリメチル
	実施例65	リン酸トリエチル
アルキレングリコール モノアルキルエーテル	実施例66	2-エトキシエタノール

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 low-k膜用のレジスト剥離液、及びビアホール又はキャパシタ洗浄液を提供する。

【解決手段】 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種、並びにフッ化水素（HF）を含む、low-k膜用のレジスト剥離液及びビアホール又はキャパシタ洗浄液；並びにこれらを用いたレジスト剥離方法及びビアホール又はキャパシタの洗浄方法。

【選択図】 なし

特願 2002-299657

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月22日

新規登録

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社